

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06145347 A**

(43) Date of publication of application: **24 . 05 . 94**

(51) Int. Cl. **C08G 73/10**

(21) Application number: **04297031**

(22) Date of filing: **06 . 11 . 92**

(71) Applicant: **HITACHI CHEM CO LTD**

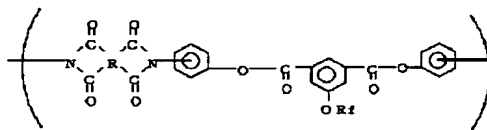
(72) Inventor:
**TAKEDA SHINJI
YUSA MASAMI
MIYADERA YASUO**

(54) **FLUORINE-CONTAINING POLYIMIDE,
FLUORINE-CONTAINING POLYAMIC ACID,
POLYIMIDE RESIN, AND THEIR PRODUCTION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a new fluorine-contg. polyimide which gives a polyimide resin having a low permittivity and high resistances to moisture and heat.

CONSTITUTION: A new fluorine-contg. polyimide of the formula wherein R is a tetravalent residue of a tetracarboxylic acid dianhydride; R_f is an optionally branched -C_nF_{2n-1} group wherein n is an integer of 6-12 having a double bond; hydrogen atoms on benzene rings may be substd.; and nitrogen atoms of the two imide groups are each bonded to the o-, m-, or p-position with respect to ester bonds, is obtd. e.,g. by reacting di-4-aminophenyl 5-(perfluorononyloxy) isophthalate with 2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride.



COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-145347

(43)公開日 平成6年(1994)5月24日

(51)Int.Cl.⁵
C 0 8 G 73/10

識別記号
N T F

庁内整理番号
9285-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数5(全 20 頁)

(21)出願番号 特願平4-297031

(22)出願日 平成4年(1992)11月6日

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 武田 信司

茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株
式会社筑波開発研究所内

(72)発明者 湯佐 正己

茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株
式会社筑波開発研究所内

(72)発明者 宮寺 康夫

茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株
式会社筑波開発研究所内

(74)代理人 弁理士 若林 邦彦

(54)【発明の名称】 含フッ素ポリイミド、含フッ素ポリアミド酸及びポリイミド系樹脂、並びにそれらの製造法

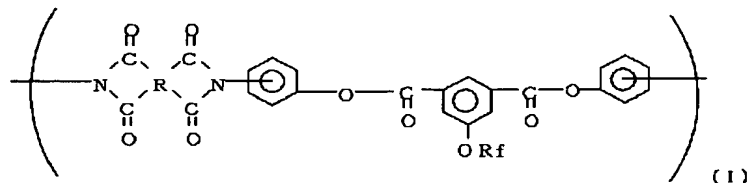
(57)【要約】

【目的】新規な含フッ素ポリイミドを創製し、低誘電率で耐湿性及び耐熱性の高いポリイミド系樹脂を提供する。

【構成】化1〔式(1)〕で表される構成単位を含んでなる含フッ素ポリイミド。このポリイミドは例えば、5

ー(パーフルオロネニルオキシ)イソフタル酸ビス(4-アミノフェニルエステル)と2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物を反応させて得られる。

【化1】



〔式(1)中、Rはテトラカルボン酸二無水物の四価の残基を示し、Rfは $-C_nF_{2n-1}$ (nは6~12の整数で、二重結合を1個含み、適宜分岐していてもよい。)を示し、ベンゼン環の水素は適宜置換されていてもよ

く、2個のイミド基の窒素原子はそれぞれエステル結合に対してオルト位、メタ位又はパラ位に結合している。〕

1

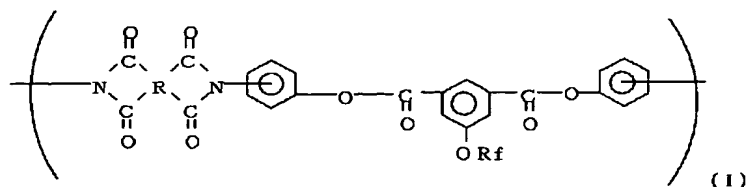
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 化1〔式(I)〕

* 【化1】

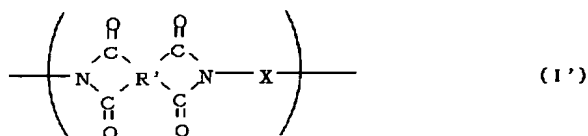
*



〔ただし、式(I)中、Rはテトラカルボン酸二無水物の四価の残基を示し、Rfは $-\text{C}_n\text{F}_{2n-1}$ (ただし、nは6~12の整数で、これは二重結合を1個含み、適宜分岐していてもよい。)を示し、ベンゼン環の水素は適宜、置換基で置換されていてもよく、2個のイミド基の窒素原子はそれぞれエステル結合に対してオルト位、メタ位又はパラ位に結合している。〕で表される構成単位を含んでなる、含フッ素ポリイミド。

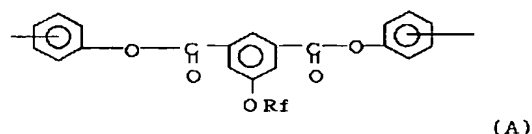
【請求項2】 上記の式(I)で表される構成単位のほかに、化2〔式(I')〕

【化2】



※〔ただし、式(I')中、R'は式(I)中のRと異なっても同じであってもよいテトラカルボン酸二無水物の四価の残基であり、Xは下記の化3〔式(A)〕とは異なる二価のジアミン残基であり、

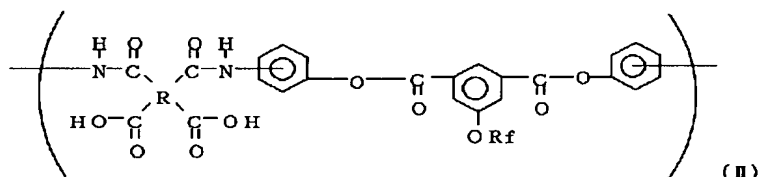
【化3】



※ 式(A)中、Rfは式(I)中における意味と同じであり、ベンゼン環の水素は適宜、置換基で置換されていてもよい。〕で表される構成単位を含んでなる、含フッ素ポリイミド。

【請求項3】 化4〔式(II)〕

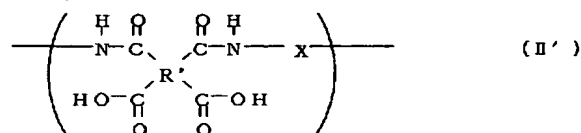
【化4】



〔ただし、式(II)中、R及びRfは、式(I)中における意味と同じであり、ベンゼン環の水素は適宜、置換基で置換されていてもよく、2個のイミド基の窒素原子はそれぞれエステル結合に対してオルト位、メタ位又はパラ位に結合している。〕で表される構成単位を含んでなる、含フッ素ポリアミド酸。

【請求項4】 上記の式(II)で表される構成単位のほかに、化5〔式(II')〕

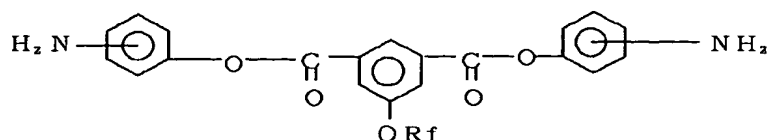
【化5】



★〔ただし、式(II')中、R'及びXは式(I')式における意味と同じである。〕で表される構成単位を含んでなる、含フッ素ポリアミド酸。

【請求項5】 (イ) テトラカルボン酸二無水物を含む酸無水物；及び(ロ) 化6〔式(III)〕で表される含フッ素芳香族ジアミンを含むジアミン化合物；

【化6】



〔ただし、式(III)中、Rfは、式(I)中における

意味と同じであり、ベンゼン環の水素は適宜、置換基で

置換されていてもよい。)を反応させることを特徴とする含フッ素ポリイミド系樹脂の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

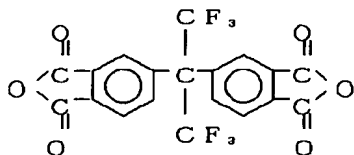
【産業上の利用分野】本発明は、含フッ素ポリイミド、含フッ素ポリアミド酸及び含フッ素ポリイミド系樹脂、並びにそれらの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、ポリイミド系樹脂はテトラカルボン酸二無水物とジアミンを反応させることにより製造される。ポリイミド系樹脂は、その優れた耐熱性のゆえに電子材料から航空宇宙材料まで幅広い分野に使用されている。近年、特に電子材料に用いられるポリイミド系樹脂は、電子機器の高密度化や高性能化に伴い、耐熱性の向上ばかりではなく、耐湿性の向上や低誘電性が強く要求されている。

【0003】従来、ポリイミドには、例えば、特公昭43-1876号公報、特表昭60-500109号公報に、化7

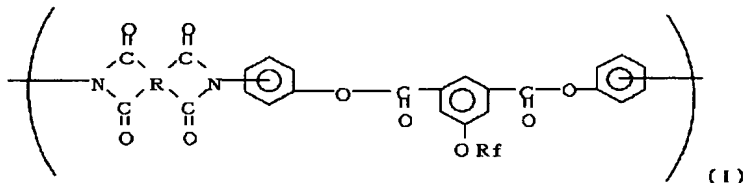
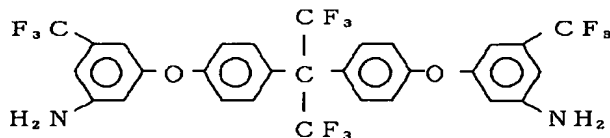
【化7】



のような酸二無水物を用いて得られるものが示されている。しかし、このようなポリイミドでは、上記の要求を十分に満足することができなかった。

【0004】より多くのフッ素原子を含む芳香族ジアミンの例としては、特開平1-190652号公報に、化8

【化8】

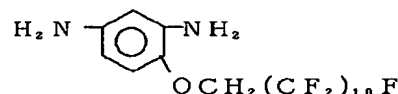


【ただし、式(I)中、Rはテトラカルボン酸二無水物の四価の残基を示し、Rfは-C_nF_{2n-1}(ただし、nは6~12の整数で、これは二重結合を1個含み、適宜分岐していてもよい。)を示し、ベンゼン環の水素は適宜、置換基で置換されていてもよく、2個のイミド基の窒素原子はそれぞれエステル結合に対してオルト位、メタ位又はパラ位に結合している。】で表される構成単位を含んでなる含フッ素ポリイミドである。ここで、ベン

*で表される芳香族ジアミンが示されている。しかし、この芳香族ジアミンはフッ素をトリフルオロメチル基の形で含むのみであるため、フッ素含量が低く、したがって、化8の芳香族ジアミンをテトラカルボン酸二無水物と反応させてポリイミドを製造しても、前記の要求性能を満たすことは難しい。

【0005】特開平1-180860号公報に、化9で表される芳香族ジアミン、

【化9】



及び化9の芳香族ジアミンとテトラカルボン酸二無水物を反応されて得られるポリイミドが開示されている。しかし、化9の芳香族ジアミンは、ベンゼン環とパーフルオロアルキル基との間に、分子間結合力の弱い炭化水素のメチレン基が存在するため、加熱すると結合が切断しやすく、したがって、この芳香族ジアミンを使用して得られるポリイミドは耐熱性を満足できるものではなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、新規な含フッ素ポリイミドを創製し、低誘電率で耐湿性及び耐熱性の高いポリイミド系樹脂を提供することを目的とする。

【0007】

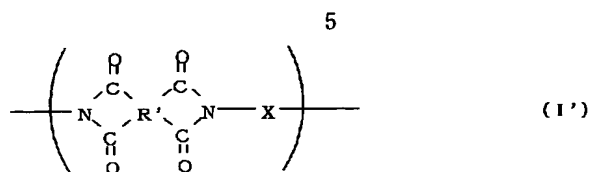
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記要求を満足させるためには、ポリイミドの分子構造中に更に多くのフッ素原子の導入が必要であることに着目し、種々検討した結果、多数のフッ素原子の導入に成功し、新規な含フッ素芳香族ジアミン、新規な含フッ素ポリイミド及び含フッ素ポリアミド酸を創製した。本発明における含フッ素ポリイミドは、化10【式(I)】

【化10】

※ゼン環の水素が置換されていてもよい置換基は、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フッ素、塩素、臭素等がある。

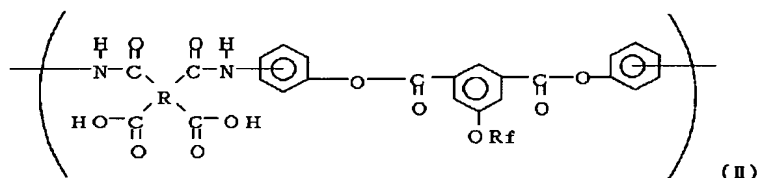
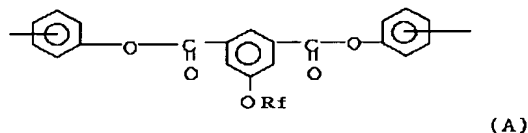
【0008】この含フッ素ポリイミドは、さらに化11【式(I')】

【化11】



〔ただし、式(I')中、R'は式(I)中のRと異なっても同じであってもよいテトラカルボン酸二無水物の四価の残基であり、Xは化12〔式(A)〕以外の二価のジアミン残基であり、

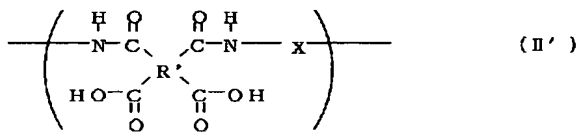
【化12】



〔ただし、式(II)中、R及びRfは、式(I)中における意味と同じであり、ベンゼン環の水素は適宜、置換基で置換されていてもよく、2個のイミド基の窒素原子はそれぞれエステル結合に対してオルト位、メタ位又はパラ位に結合している。〕で表される構成単位含んでなるものである。ここで、ベンゼン環の水素が置換されていてもよい置換基としては、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フッ素、塩素、臭素等がある。

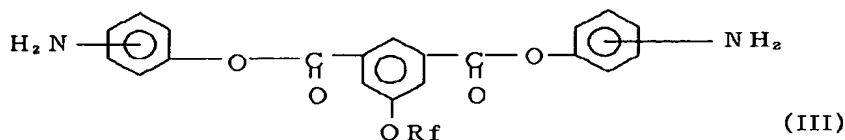
【0010】この含フッ素ポリアミド酸は、さらに化1 30 4〔式(II')〕

【化14】



〔ただし、式(II')中、R'及びXは、式(I')中における意味と同じ。〕で表される構成単位を含んでもよい。

【0011】前記含フッ素ポリイミドは、式(I)の構成※



〔ただし、式(III)中、Rfは式(I)中における意味と同じであり、ベンゼン環の水素は適宜、置換基で置換されていてもよい。ここで、ベンゼン環の水素が置換されていてもよい置換基は、低級アルキル基、低級アル

* 式(A)中、Rfは式(I)中における意味と同じであり、ベンゼン環の水素は適宜、置換基で置換されていてもよい。〕で表される構成単位を含んでもよい。

【0009】本発明における含フッ素ポリアミド酸は、化13〔式(II)〕

【化13】

※単位と式(I')の構成単位を後者／前者がモル比で0／100～95／5になるように含むのが好ましく、特に0／100～90／10になるように含むのが好ましい。また、同様に前記含フッ素ポリアミド酸は、式(II)の構成単位と式(II')の構成単位を後者／前者がモル比で0／100～95／5になるように含むのが好ましく、特に0／100～90／10になるように含むのが好ましい。式(I)の構成単位が少ない含フッ素ポリイミド及び式(II)の構成単位が少ない含フッ素ポリアミド酸から得られるポリイミドは、耐湿性が低下し、誘電率が高くなる傾向がある。

【0012】本発明においてポリイミド系樹脂とは、含フッ素ポリイミド及びその前駆体を総称する。含フッ素ポリイミドの前駆体とは、含フッ素ポリアミド酸及びこの含フッ素ポリアミド酸が部分的にイミド化したものをいう。ポリイミド系樹脂は、(イ)テトラカルボン酸二無水物；及び(ロ)化15〔式(III)〕で表される含フッ素芳香族ジアミンを含むジアミン化合物；

【化15】

コキシ基、フッ素、塩素、臭素等がある。〕を反応させることにより製造できる。また、前記含フッ素ポリイミドは前記含フッ素ポリアミド酸を脱水閉環反応させることによって製造することができる。

【0013】前記の(イ)テトラカルボン酸二無水物としては、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス

(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ベンゼン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 6-ジクロルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 7-ジクロルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラクロルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、フェナンスレン-1, 8, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、チオフェン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メチルフェニルシラン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジフェニルシラン二無水物、

【0014】1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシリル)ベンゼン二無水物、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシクロヘキサン二無水物、p-フェニルビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)エチレングリコールビス(トリメリット酸無水物)、プロパンジオールビス(トリメリット酸無水物)、ブタンジオールビス(トリメリット酸無水物)、ペンタンジオールビス(トリメリット酸無水物)、ヘキサジオールビス(トリメリット酸無水物)、オクタンジオールビス(トリメリット酸無水物)、デカンジオールビス(トリ

メリット酸無水物)、エチレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、デカヒドロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、4, 8-ジメチル-1, 2, 3, 5, 6, 7-ヘキサヒドロナフタレン-1, 2, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、シクロペンタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、ピロリジン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ビス(エキソ-ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸無水物)スルホン

ビスシクロ(2, 2, 2)-オクト(7)-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジフェニルスルフィド二無水物、1, 4-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼンビス(トリメリット酸無水物)、1, 3-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼンビス(トリメリット酸無水物)、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、テトラヒドロフラン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、などがあり、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0015】式(III)の含フッ素芳香族ジアミンは新規な化合物であり、分子中に長鎖もしくは高価なパーフルオロアルケニル基を有している。式(III)の含フッ素芳香族ジアミンは、ジアミン化合物の総量に対して5~100モル%、特に10~100モル%用いるのが好ましい。この含フッ素芳香族ジアミンが少なすぎると耐湿性改善の効果及び誘電率低下の効果が小さくなる傾向がある。

【0016】式(III)で表される含フッ素芳香族ジアミンとしては、5-(パーフルオロネニルオキシ)イソフタル酸ビス(4-アミノフェニルエステル)、5-(パーフルオロネニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-メチル-4-アミノフェニルエステル)、5-(パーフルオロネニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-メトキシ-4-アミノフェニルエステル)、5-(パーフルオロネニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-フルオロ-4-アミノフェニルエステル)、5-(パーフルオロネニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-クロロ-4-アミノフェニルエステル)、5-(パーフルオロネニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-ブromo-4-アミノフェニルエステル)、5-(パーフルオロネニルオキシ)イソフタル酸ビス(3-アミノフェニルエステル)、5-(パーフルオロネニルオキシ)イソフタル酸ビス(3-アミノ-5-メチルフェニルエステル)、

10

20

30

40

50

5- (パーフルオロネニルオキシ) イソフタル酸ビス (3-アミノ-5-メトキシフェニルエステル)、5- (パーフルオロネニルオキシ) イソフタル酸ビス (3-アミノ-5-フルオロフェニルエステル)、5- (パーフルオロネニルオキシ) イソフタル酸ビス (3-アミノ-クロロフェニルエステル)、5- (パーフルオロネニルオキシ) イソフタル酸ビス (3-アミノ-5-ブロモフェニルエステル)、5- (パーフルオロネニルオキシ) イソフタル酸ビス (2-アミノフェニルエステル)、5- (パーフルオロネニルオキシ) イソフタル酸ビス (2-アミノ-4-メチルフェニルエステル)、5- (パーフルオロネニルオキシ) イソフタル酸ビス (2-アミノ-4-メトキシフェニルエステル)、5- (パーフルオロネニルオキシ) イソフタル酸ビス (2-アミノ-4-フルオロフェニルエステル)、5- (パーフルオロネニルオキシ) イソフタル酸ビス (2-アミノ-4-クロロフェニルエステル)、5- (パーフルオロネニルオキシ) イソフタル酸ビス (2-アミノ-4-ブロモフェニルエステル) 等がある。5- (パーフルオロネニルオキシ) イソフタル酸ビス (4-アミノフェニルエステル)、

【0017】5- (パーフルオロヘキセニルオキシ) イソフタル酸ビス (2-メチル-4-アミノフェニルエステル)、5- (パーフルオロヘキセニルオキシ) イソフタル酸ビス (2-メトキシ-4-アミノフェニルエステル)、5- (パーフルオロヘキセニルオキシ) イソフタル酸ビス (2-フルオロ-4-アミノフェニルエステル)、5- (パーフルオロヘキセニルオキシ) イソフタル酸ビス (2-クロロ-4-アミノフェニルエステル)、5- (パーフルオロヘキセニルオキシ) イソフタル酸ビス (2-ブロモ-4-アミノフェニルエステル)、5- (パーフルオロヘキセニルオキシ) イソフタル酸ビス (3-アミノフェニルエステル)、5- (パー*

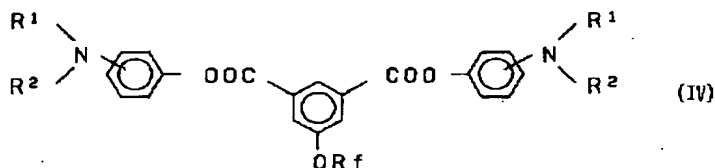
*フルオロヘキセニルオキシ) イソフタル酸ビス (3-アミノ-5-メチルフェニルエステル)、5- (パーフルオロヘキセニルオキシ) イソフタル酸ビス (3-アミノ-5-メトキシフェニルエステル)、5- (パーフルオロヘキセニルオキシ) イソフタル酸ビス (3-アミノ-5-フルオロフェニルエステル)、5- (パーフルオロヘキセニルオキシ) イソフタル酸ビス (3-アミノ-クロロフェニルエステル)、5- (パーフルオロヘキセニルオキシ) イソフタル酸ビス (3-アミノ-5-ブロモフェニルエステル)、5- (パーフルオロヘキセニルオキシ) イソフタル酸ビス (2-アミノフェニルエステル)、5- (パーフルオロヘキセニルオキシ) イソフタル酸ビス (2-アミノ-4-メチルフェニルエステル)、5- (パーフルオロヘキセニルオキシ) イソフタル酸ビス (2-アミノ-4-メトキシフェニルエステル)、5- (パーフルオロヘキセニルオキシ) イソフタル酸ビス (2-アミノ-4-フルオロフェニルエステル)、5- (パーフルオロヘキセニルオキシ) イソフタル酸ビス (2-アミノ-4-クロロフェニルエステル)、5- (パーフルオロヘキセニルオキシ) イソフタル酸ビス (2-アミノ-4-ブロモフェニルエステル) 等がある。

【0018】これらの化合物において、パーフルオロネニル基とは、R^f が-C₉F₁₇のものであり、パーフルオロヘキセニル基とはR^f が-C₆F₁₁のものであり、以下も同様である。

【0019】前記に例示した化合物において、パーフルオロネニル基又はパーフルオロヘキセニル基の代わりに、-C₁₀F₁₉基、-C₁₂F₂₃基等を有する化合物も同様に例示することができる。

【0020】本発明における式 (III) で表される含フッ素芳香族ジアミンは、化16 [式 (IV)]

【化16】



〔ただし、式 (IV) 中、R^f は式 (I) 中における意味と同じであり、ベンゼン環の水素は、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フッ素、塩素、臭素等の置換基で適宜置換されていてもよい。R¹ は1価の有機基、R² は水素またはR¹ とR² を併せて2価の有機基を示し、窒素原子は、エステル基に対してオルト位、メタ位またはパラ位に結合している。〕で表される、アミノ基が保護された含フッ素ジアミンを脱保護反応させて製造することができる。

【0021】前記の式 (IV) 中、R¹ としての1価の有機基又はR¹ とR² を併せた2価の有機基は、アミノ基

を保護する基であり、例えば、R³ OC(=O)-基 (ここで、R³ は1価の有機基を示す。) があり、具体的には、ベンジルオキシカルボニル基、t-ブチルカルボニル基、p-メトキシベンジルオキシカルボニル基、p-ニトロベンジルオキシカルボニル基、p-ビフェニルイソプロピルオキシカルボニル基、9-フルオレニルメチルオキシカルボニル基等がある。アミノ基を保護する基としては更に、R⁴ C(=O)-基 (ここで、R⁴ は水素、アルキル基又はアリール基を示す)、トリチル基、p-トルエンスルホン基、下記化17の基等がある。

O=C(c1ccccc1)C(=O)c2ccccc2

【0023】5-（パーフルオロノネニルオキシ）イソフタル酸ビス（3-ベンジルオキシカルボニルアミノ-5-フルオロフェニルエステル）、5-（パーフルオロノネニルオキシ）イソフタル酸ビス（3-ベンジルオキシカルボニルアミノ-5-クロロフェニルエステル）、5-（パーフルオロノネニルオキシ）イソフタル酸ビス（3-ベンジルオキシカルボニルアミノ-5-ブロモフェニルエステル）、5-（パーフルオロノネニルオキシ）イソフタル酸ビス（2-ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルエステル）、5-（パーフルオロノネニルオキシ）イソフタル酸ビス（2-ベンジルオキシカルボニルアミノ-4-メチルフェニルエステル）、5-（パーフルオロノネニルオキシ）イソフタル酸ビス（2-ベンジルオキシカルボニルアミノ-4-メトキシフェニルエステル）、5-（パーフルオロノネニルオキシ）イソフタル酸ビス（2-ベンジルオキシカルボニルアミノ-4-フルオロフェニルエステル）、5-（パーフルオロノネニルオキシ）イソフタル酸ビス（2-ベンジルオキシカルボニルアミノ-4-クロロフェニルエステル）、5-（パーフルオロノネニルオキシ）イソフタル

【0024】5-（パーフルオロヘキセニルオキシ）イソフタル酸ビス（2-メチル-4-ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルエステル）、5-（パーフルオロヘキセニルオキシ）イソフタル酸ビス（2-メトキシ-4-ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルエステル）、5-（パーフルオロヘキセニルオキシ）イソフタル酸ビス（2-フルオロ-4-ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルエステル）、5-（パーフルオロヘキセニルオキシ）イソフタル酸ビス（2-クロロ-4-ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルエステル）、5-（パーフルオロヘキセニルオキシ）イソフタル酸ビス（2-ブromo-4-ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルエステル）、5-（パーフルオロヘキセニルオキシ）イソフタル酸ビス（3-ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルエステル）、5-（パーフルオロヘキセニルオキシ）イソフタル酸ビス（3-ベンジルオキシカルボニルアミノ-5-メチルフェニルエステル）、5-（パーフルオロヘキセニルオキシ）イソフタル酸ビス（3-ベンジルオキシカルボニルアミノ-5-メトキシフェニルエステル）、5-（パーフルオロヘキセニルオキシ）イソフタル酸ビス（3-ベンジルオキシカルボニルアミノ-5-フルオロフェニルエステル）、5-（パーフルオロヘキセニルオキシ）イソフタル酸ビス（3-ベンジルオキシカルボニルアミノ-5-クロロフェニルエステル）、

30 【0025】5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(3-ベンジルオキシカルボニルアミノ-5-プロモフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-ベンジルオキシカルボニルアミノ-4-メチルフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-ベンジルオキシカルボニルアミノ-4-メトキシフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-ベンジルオキシカルボニルアミノ-4-フルオロフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-ベンジルオキシカルボニルアミノ-4-クロロフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-ベンジルオキシカルボニルアミノ-4-プロモフェニルエステル)等がある。前記に例示した化合物において、アミノ基の保護基であるベンジルオキシカルボニル基の代わりに、t-ブチルオキシカルボニル基、p-メトキシベンジルオキシカルボニル

50

基、p-ビフェニルイソプロピルオキシカルボニル基、9-フルオレニルメチルオキシカルボニル基、前記R⁴C(=O)-基、トリチル基、p-トルエンスルホニル基、前記化17の基等の基を有する化合物も同様に例示することができる。

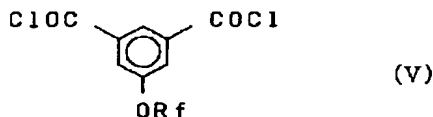
【0026】前記脱保護反応は、式(IV)で表される化合物を、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ベンゼン、キシレン、アセトン、テトラヒドロフラン等の有機溶剤に溶解し、パラジウム炭素等の触媒の存在下に水素ガスを0～100℃、好ましくは室温付近で通して行えばよい。この際、触媒の使用量は、式(IV)で表される化合物に対して1～50重量%が好ましく、水素ガスを通す時間は適宜決定すればよいが、通常1～10時間で充分である。

【0027】あるいはまた前記脱保護反応は、式(IV)で表される化合物を前記したような有機溶媒に溶解し、HF、HBr、HCl、H₂SO₄等の水素酸を加え、反応させて行うこともできる。この際、水素酸は式(IV)で表される化合物に対して1～50倍当量使用するのが好ましく、HFを使用するときは、室温以下、特に0℃以下で反応させるのが好ましく、その他の水素酸は0～100℃、特に室温付近で反応させるのが好ましい。反応時間は適宜決定するが、通常、HFを使用する場合、0.1～1時間、その他の水素酸を使用する場合1～10時間で充分である。

【0028】また、前記の式(IV)で表される化合物を炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の塩基性化合物及び水の存在下に反応させて行なってもよい。この際、塩基性化合物及び水はそれぞれ式(IV)で表される化合物に対して1～50倍当量使用するのが好ましく、反応の溶媒は上記したような有機溶剤の他に、水、メタノール、エタノール等のアルコール、クレゾール等を用いる。

【0029】式(IV)で表されるアミノ基が保護された含フッ素ジアミンは化18〔式(V)〕

【化18】



〔ただし、式(V)中、Rfは式(I)中における意味と同じで、ベンゼン環の水素は低級アルキル基、低級アルコキシ基、フッ素、塩素、臭素等の置換基で適宜置換されていてもよい。〕で表される酸クロライド化合物と、化19〔式(VI)〕

【化19】



〔ただし、式(VI)中、R¹及びR²は式(IV)中における意味と同じで、ベンゼン環の水素は、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フッ素、塩素、臭素等の置換基で適宜置換されていてもよく、窒素原子はヒドロキシ基に対してオルト位、メタ位またはパラ位に結合している。〕で表されるアミノ基が保護されたアミノヒドロキシベンゼン化合物、とを反応させて製造することができる。

【0030】前記の式(V)で表される酸クロライド化合物としては、5-(パーフルオロネニルオキシ)イソフタル酸ジクロライド、4-メチル-5-(パーフルオロネニルオキシ)イソフタル酸ジクロライド、4-メトキシ-5-(パーフルオロネニルオキシ)イソフタル酸ジクロライド、4-フルオロ-5-(パーフルオロネニルオキシ)イソフタル酸ジクロライド、4-クロロ-5-(パーフルオロネニルオキシ)イソフタル酸ジクロライド、4-ブromo-5-(パーフルオロネニルオキシ)イソフタル酸ジクロライド、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ジクロライド、4-メチル-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ジクロライド、4-メトキシ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ジクロライド、4-フルオロ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ジクロライド、4-クロロ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ジクロライド、4-ブromo-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ジクロライド等がある。

【0031】前記に例示した化合物において、パーフルオロネニル基又はパーフルオロヘキセニル基の代わりに、-C₁₀F₁₉基、-C₁₂F₂₃基等を有する化合物も同様に例示することができる。

【0032】前記の式(VI)中、R¹としての1価の有機基又はR¹とR²を併せた2価の有機基は、アミノ基を保護する基であり、このような保護基は前記の式(I V)において説明したものがある。

【0033】式(VI)で表されるアミノ基が保護されたアミノヒドロキシベンゼン化合物としては、1-ヒドロキシ-4-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-4-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-4-(p-メトキシベンジルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-4-(p-ニトロベンジルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-4-(p-ビフェニルイソプロピルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン

ン、1-ヒドロキシ-4-(9-フルオレニルメチルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-4-(アセチルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-4-(4-トルエンスルホニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-4-(トリチルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-メチル-4-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-メトキシ-4-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-フルオロ-4-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-クロロ-4-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-プロモ-4-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-メチル-4-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-メトキシ-4-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-フルオロ-4-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、

【0034】1-ヒドロキシ-3-クロロ-4-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-プロモ-4-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-(p-メトキシベンジルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-(p-ニトロベンジルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-(p-ビフェニルイソプロピルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-(9-フルオレニルメチルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)-5-メチルベンゼン、1-ヒドロキシ-3-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)-5-メトキシベンゼン、1-ヒドロキシ-3-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)-5-フルオロベンゼン、1-ヒドロキシ-3-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)-5-クロロベンゼン、1-ヒドロキシ-3-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)-5-プロモベンゼン、1-ヒド*

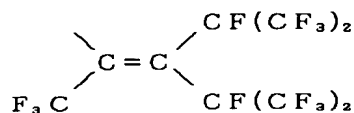
*ロキシ-3-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ)-5-メチルベンゼン、1-ヒドロキシ-3-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ)-5-メトキシベンゼン、1-ヒドロキシ-3-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ)-5-フルオロベンゼン、

【0035】1-ヒドロキシ-3-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ)-5-クロロベンゼン、1-ヒドロキシ-3-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ)-5-プロモベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(p-メトキシベンジルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(p-ニトロベンジルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(p-ビフェニルイソプロピルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(9-フルオレニルメチルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)-4-メチルベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)-4-メトキシベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)-4-フルオロベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)-4-クロロベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)-4-プロモベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ)-4-メチルベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ)-4-メトキシベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ)-4-フルオロベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ)-4-クロロベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ)-4-プロモベンゼン等がある。

【0036】前記の式(I)、(II)、(III)、(IV)及び(V)において、これらの式中のR_fとしては、例えば、下記化20に示す式(a)~(i)の基等がある。

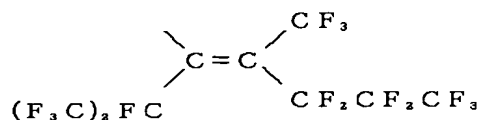
【化20】

17

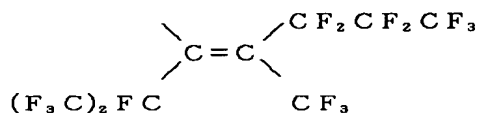


18

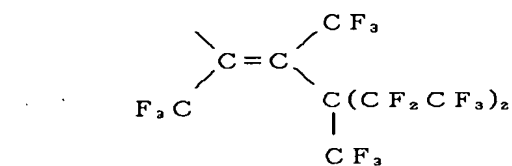
(a)



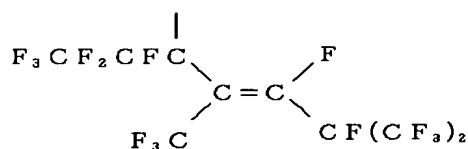
(b)



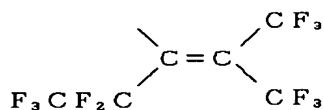
(c)



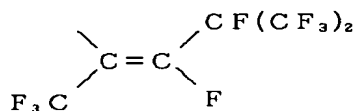
(d)



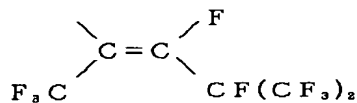
(e)



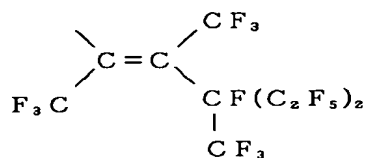
(f)



(g)



(h)



(i)

【0037】式(V)で表される化合物の一例として、5-(パーフルオロネニルオキシ)イソフタル酸ジクロライドがあり、以下はこの化合物を用いて説明するが、式(V)で表される他の化合物についても、以下の説明は本質的に異なるところはない。5-(パーフルオロネニルオキシ)イソフタル酸ジクロライドとアミノ

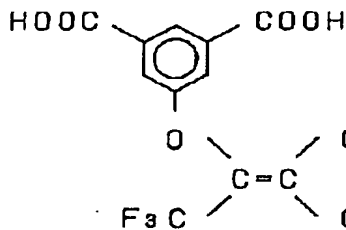
基が保護されたアミノヒドロキシベンゼン化合物との反応は、新化学講座14巻(II)(丸善(株)昭和52年12月20日発行)第1020頁以下に示される様な公知の方法を採用することができる。例えば、窒素雰囲気中で反応させ、生成する塩酸を捕獲するためにピリジン、トリエチルアミン、ジメチルアニリン等の塩基を用

いる。塩基の使用量は、生成する塩酸に対して1モル当量～3モル当量用いることが好ましい。1モル当量より少ないと塩酸の捕獲が不十分であり、3モル当量より多いと副反応などにより収率が低下する場合がある。

【0038】更に、この反応を促進させる触媒として、N、N-ジメチルアミノピリジン、4-ピロリジノピリジン、ジアザビスクロノネン（DBN）、ジアザビスクロウンデセン（DBU）等の強塩基を用いることができる。触媒の使用量は、塩酸を捕獲するために加えた塩基に対して、0.5モル%から200モル%用いることが好ましい。

【0039】上記反応は、通常、有機触媒中で行う。用いることのできる溶媒としては、トルエン、ベンゼン、テトラヒドロフランジエチルエーテル等、酸クロライドやフェノールと反応性のない有機溶媒がある。これら有機溶媒は、互いに相溶すれば2種以上を混合して用いても良い。使用する有機溶媒は十分に脱水したものをを用いることが好ましい。反応系中に水分が存在すると酸クロライドが分解するため収率が低下することがある。

【0040】前記の反応によって、式（VI）で表されるアミノ基が保護された含フッ素ジアミンが得られるが、これは、溶媒留去や貧溶媒と混合して沈殿させる方法等により分離して次の反応に供してもよく、場合により反応液のまま次の反応に供してもよい。

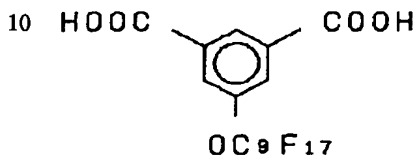


【0044】本発明のポリイミド系樹脂の製造法において、式（III）で表される芳香族ジアミンと併用できるジアミン化合物としては、4-アミノフェニル-3-アミノ安息香酸、2, 2-ビス（4-アミノフェニル）プロパン、2, 6-ジアミノピリジン、ビス（4-アミノフェニル）ジエチルシラン、ビス（4-アミノフェニル）ジフェニルシラン、ビス（4-アミノフェニル）エチルホスフィンオキサイド、ビス（4-アミノフェニル）-N-ブチルアミン、ビス（4-アミノフェニル）-N-メチルアミン、N-（3-アミノフェニル）-4-アミノベンズアミド、4-アミノフェニル-3-アミノ安息香酸、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルプロパン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニルスル

*【0041】5-（パーフルオロネニルオキシ）イソフタル酸ジクロライドは5-（パーフルオロネニルオキシ）イソフタル酸を塩化チオニル、五塩化リン、三塩化リン等を用いる公知の酸クロライド合成方法によって得られる。反応条件は用いる試薬により異なり、特に限定するものではない。

【0042】前記の5-（パーフルオロネニルオキシ）イソフタル酸は、化21〔式（VII）〕

【化21】

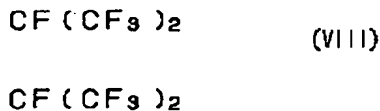


（VII）

（ただし、式中、 $-C_8F_{17}$ 基は二重結合を1個含み、適宜分岐していてもよい。）で示される化合物である。

【0043】式（VII）における $-C_8F_{17}$ 基は、下記に示すように例えば、ヘキサフルオロプロペンの3量体に基づいて導入される。特開昭60-51146号公報に示された方法に従い、ヘキサフルオロプロペンの3量体と5-ヒドロキシイソフタル酸を、非プロトン性極性溶媒中、室温以下で塩基触媒の存在下に反応させると、下記化22〔式（VIII）〕で示される化合物が得られる。

【化22】



（VIII）

イド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 5-ジアミノナフタレン、2, 4-ビス（β-アミノ-*t*-ブチル）トルエン、ビス（p-β-アミノ-*t*-ブチル-フェニル）エーテル、ビス（p-β-メチル-γ-アミノ-ペンチル）ベンゼン、ビス-p-（1, 1-ジメチル-5-アミノペンチル）ベンゼン、

40 【0045】ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、プロピレンジアミン、3-メチルヘプタメチレンジアミン、4, 4'-ジメチルヘプタメチレンジアミン、2, 11-ジアミノドデカン、1, 2-ビス（3-アミノプロポキシ）エタン、2, 2-ジメチルプロピレンジアミン、3-メトキシヘキサメチレンジアミン、2, 5-ジメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、2, 17-ジアミノアイコサデカン、1, 4-

ジアミノシクロヘキサン、1, 10-ジアミノ-1, 10-ジメチルデカン、1, 12-ジアミノオクタデカン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジエトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジプロモ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、

【0046】3, 3'-ジ(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジイソプロピル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジエトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジプロモ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジ(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジエトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジプロモ-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジ(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、3, 3'-ジエトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、3, 3'-ジプロモ-4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、3, 3'-ジ(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジエトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジプロモ-4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジ(トリフルオロメチル)-4, 4'

-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、3, 3'-ジエトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、3, 3'-ジプロモ-4, 4'-ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、3, 3'-ジ(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、

【0047】3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジエトキシ-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジプロモ-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジ(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジメチルベンジジン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトライソプロピル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラメトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラエトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラフルオロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラプロモ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラ(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5'-テトラメトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5'-テトラエトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5'-テトラフルオロ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5'-テトラクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5'-テトラプロモ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5'-テトラ(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、

【0048】3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3', 5, 5'-テトラメトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3', 5, 5'-テトラエトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3', 5, 5'-テ

トラフルオロ-4, 4' -ジアミノジフェニルスルホン、
3, 3', 5, 5' -テトラクロロ-4, 4' -ジアミ
ノジフェニルスルホン、3, 3', 5, 5' -テトラブ
ロモ-4, 4' -ジアミノジフェニルスルホン、3,
3', 5, 5' -テトラ (トリフルオロメチル) -4,
4' -ジアミノジフェニルスルホン、3, 3', 5,
5' -テトラメチル-4, 4' -ジアミノジフェニル
ロパン、3, 3', 5, 5' -テトラメトキシ-4,
4' -ジアミノジフェニルプロパン、3, 3', 5,
5' -テトラエトキシ-4, 4' -ジアミノジフェニル
プロパン、3, 3', 5, 5' -テトラフルオロ-4,
4' -ジアミノジフェニルプロパン、3, 3', 5,
5' -テトラクロロ-4, 4' -ジアミノジフェニル
プロパン、3, 3', 5, 5' -テトラブロモ-4, 4'
-ジアミノジフェニルプロパン、3, 3', 5, 5' -
テトラ (トリフルオロメチル) -4, 4' -ジアミノジ
フェニルプロパン、3, 3', 5, 5' -テトラメチル-
4, 4' -ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3',
5, 5' -テトラメトキシ-4, 4' -ジアミノジフェ
ニルスルフィド、3, 3', 5, 5' -テトラエトキシ
-4, 4' -ジアミノジフェニルスルフィド、

【0049】3, 3', 5, 5' -テトラフルオロ-
4, 4' -ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3',
5, 5' -テトラクロロ-4, 4' -ジアミノジフェニ
ルスルフィド、3, 3', 5, 5' -テトラブロモ-4,
4' -ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3', 5,
5' -テトラ (トリフルオロメチル) -4, 4' -ジア
ミノジフェニルスルフィド、3, 3', 5, 5' -テト
ラメチル-4, 4' -ジアミノジフェニルヘキサフル
オロプロパン、3, 3', 5, 5' -テトラメトキシ-
4, 4' -ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロ
パン、3, 3', 5, 5' -テトラエトキシ-4, 4' -
ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、3,
3', 5, 5' -テトラフルオロ-4, 4' -ジアミノ
ジフェニルヘキサフルオロプロパン、3, 3', 5,
5' -テトラクロロ-4, 4' -ジアミノジフェニル
ヘキサフルオロプロパン、3, 3', 5, 5' -テトラ
ブロモ-4, 4' -ジアミノジフェニルヘキサフル
オロプロパン、3, 3', 5, 5' -テトラ (トリフル
オロメチル) -4, 4' -ジアミノジフェニルヘキサ
フルオロプロパン、

【0050】3, 3', 5, 5' -テトラメチル-4,
4' -ジアミノベンゾフェノン、3, 3', 5, 5' -
テトラメトキシ-4, 4' -ジアミノベンゾフェ
ノン、3, 3', 5, 5' -テトラエトキシ-4, 4' -
ジアミノベンゾフェノン、3, 3', 5, 5' -テトラ
フルオロ-4, 4' -ジアミノベンゾフェノン、3,
3', 5, 5' -テトラクロロ-4, 4' -ジアミノベン
ゾフェノン、3, 3', 5, 5' -テトラブロモ-4, 4'
-ジアミノベンゾフェノン、3, 3', 5, 5' -テト

ラ (トリフルオロメチル) -4, 4' -ジアミノベン
ゾフェノン、3, 3', 5, 5' -テトライソプロピル
-4, 4' -ジアミノジフェニルメタン、3, 3' -ジ
イソプロピル-5, 5' -ジメチル-4, 4' -ジアミ
ノジフェニルメタン、3, 3' -ジイソプロピル-5,
5' -ジエチル-4, 4' -ジアミノジフェニルメ
タン、3, 3' -ジイソプロピル-5, 5' -ジメチル-
4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、3, 3' -ジ
イソプロピル-5, 5' -ジエチル-4, 4' -ジアミ
ノジフェニルエーテル、3, 3' -ジイソプロピル-
5, 5' -ジメチル-4, 4' -ジアミノジフェニル
プロパン、3, 3' -ジイソプロピル-5, 5' -ジエ
チル-4, 4' -ジアミノジフェニルプロパン、3, 3'
-ジイソプロピル-5, 5' -ジメチル-4, 4' -ジ
アミノジフェニルスルホン、3, 3' -ジイソプロ
ピル-5, 5' -ジエチル-4, 4' -ジアミノジフェ
ニルスルホン、1, 3-ジアミノ-5- (パーフル
オロネニルオキシ) ベンゼン等があり、2種類
以上を併用してもよい。

【0051】また、ジアミンの一部として、シリ
コンジアミンを使用してもよい。このようなシリ
コンジアミンとしては、1, 3-ビス (3-アミノ
プロピル) -1, 1, 1-テトラフェニルジシロキ
サン、1, 3-ビス (3-アミノプロピル) -1, 1,
1-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス (4-
アミノブチル) -1, 1, 1-テトラメチルジシ
ロキサン等がある。シリコンジアミンを使用す
るときは、これらの量は、ジアミンの総量に
対して、0.1~10モル%使用するのが好まし
い。シリコンジアミンの使用により、得られ
るポリイミド系樹脂は、密着性が向上する。

【0052】ポリイミド系樹脂の製造に際しては、
テトラカルボン酸二無水物とジアミンを適当
な温度で反応させる。この反応に際し、適当
な条件を選定することにより、イミド化の度
合を適宜調整することができる。例えば、
100℃以上特に120℃以上で、必要に応じ、
トリブチルアミン、トリエチルアミン、亜
リン酸トリフェニル等の触媒の存在下に反応
させることにより、完全に又はほとんど完全
にイミド化したポリイミドを製造することが
でき、(触媒は、反応成分の総量に対して0~
15重量%使用するのが好ましく、特に0.01
~15重量%使用するのが好ましい)、80℃以下、
特に50℃以下で反応させると、ポリイミド
の前駆体であつて全く又はほとんどイミド
化されていない、ポリイミド酸を製造する
ことができる。さらにイミド化が部分的に
進行したポリイミド前駆体を製造することも
できる。

【0053】また、上記ポリイミド酸又は、イ
ミド化が部分的に進行したポリイミドの前
駆体をさらに100℃以上、特に120℃以上
に加熱してイミド化させる方法又は無水
酢酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸
等の酸無水物、ジシクロヘキシルカルボ
ジイミド等のカルボジイミド等のカルボジ

ミド等の閉環剤、さらに必要に応じてピリジン、イソキノリン、トリメチルアミン、アミノピリジン、イミダゾール等の閉環触媒の存在下に、化学閉環（イミド化）させる（閉環剤及び閉環触媒は、それぞれ酸無水物1モルに対して1～8モルの範囲内で使用するのが好ましい）方法によって、イミド化がほとんど又は完全に完結したポリイミドを製造することができる。これらの反応は、有機溶剤の存在下で行うことが好ましい。

【0054】上記の反応において使用できる有機極性溶媒としては、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、フェノール、m-クレゾール、クロルベンゼンなどがあり、互いに相溶すれば2種類以上を混合して用いても良い。また、これらの有機極性溶媒とともに、トルエン、キシレン、セロソルブアセテート、メチルセロソルブなどの汎用溶媒をポリイミド樹脂又はその前駆体の溶解性を低下させない範囲で併用することができる。反応原料を加える順番については特に制限はない。

【0055】本発明におけるポリイミド又はポリアミド酸等のポリイミド系樹脂は、有機溶剤に溶解させたワニス状、又は、粉末状で使用する事ができる。特に、ポリアミド酸及び、イミド化の度合いが低いポリイミドの前駆体は、有機溶剤に可溶であり、ワニス状で使うことができるが、イミド化がほとんど完結したポリイミド樹脂は、有機溶剤に可溶のものと、難溶のものとがあり、後者は粉末状で使われるのが好ましい。また、イミド化反応に伴う縮合水によるボイドを防止するためには、イミド化がほとんど完結したポリイミドとしたのち使用するのが好ましい。

【0056】ポリイミド系樹脂のワニスはガラス、シリコンウエハなどの基板表面にスピンコート、スプレ、はけ塗りなど通常用いられる方法で塗布した後、加熱することにより、ポリイミドの皮膜とすることができる。この場合、ポリイミド前駆体を用いたときは、加熱処理の際イミド化させる。

【0057】また、ポリイミド系樹脂のワニスをガラス板、ステンレス板等に流延塗布し、乾燥して溶剤を除去した後、得られたフィルムをガラス板、ステンレス板等から引き剥し、フィルムを製造することができる。このフィルムは接着剤等として使用できる。

【0058】上記のポリイミドの皮膜は、ヒドラジン、水酸化テトラメチルアンモニウム等の通常、ポリイミド樹脂に用いられるエッチング液によつて容易にスルーホール等の加工ができる。

【0059】前記ポリアミド酸は、N、N-ジメチルホルムアミドに0.1g/dlの濃度で溶解し、30℃で測定したときの還元粘度が0.1dl/g以上であるのが好ましい。

【0060】また、前記ポリイミドは、ガラス転移温度

を容易に150℃～300℃に調整することができ、熱分解温度は350℃以上に調整できる。さらに、該ポリイミドは、吸水率を1%以下、特に0.5%以下に調整できる。各工程で得られる化合物は、カラム分離、アルコールからの再結晶などにより精製することができる。

【0061】

【実施例】 先ず、5-（パーフルオロネニルオキシ）イソフタル酸ジクロライド、1-ヒドロキシ-4-（ベンジルオキシカルボニルアミノ）ベンゼン、5-（パーフルオロネニルオキシ）イソフタル酸ビス4-（ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルエステル）、及び5-（パーフルオロネニルオキシ）イソフタル酸ビス（4-アミノフェニルエステル）を合成した。

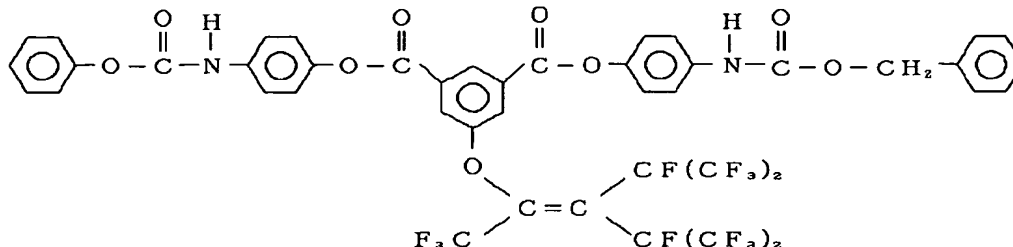
【0062】（合成例1） 5-（パーフルオロネニルオキシ）イソフタル酸ジクロライドの合成
式(VIII)の5-（パーフルオロネニルオキシ）イソフタル酸61.2g（0.1モル）に塩化チオニル120g（0.1モル）を加え、80℃で加熱し、12時間後、反応系が均一な溶液となったのち、過剰の塩化チオニルを減圧留去し、減圧蒸留を行ない、5-（パーフルオロネニルオキシ）イソフタル酸ジクロライドを得た。

【0063】（合成例2） 1-ヒドロキシ-4-（ベンジルオキシカルボニルアミノ）ベンゼンの合成
p-アミノフェノール13.08g（0.120モル）に乾燥テトラヒドロフラン（THF）260ml、ピリジン11.38g（0.144モル）を加え、窒素気流下、氷浴上でベンジルオキシカルボニルクロライドの30%トルエン溶液を1時間かけて滴下し、その後、0℃で5時間、及び室温で16時間反応させ、生じたピリジン塩酸塩をろ別し、ろ液をエバポレートして濃縮し、これを大量の水に注いで沈澱させ、生じた白色沈澱をろ過、減圧乾燥して、1-ヒドロキシ-4-（ベンジルオキシカルボニルアミノ）ベンゼンを得た。

【0064】（合成例3） 5-（パーフルオロネニルオキシ）イソフタル酸ビス4-（ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルエステル）の合成
1-ヒドロキシ-4-（ベンジルオキシカルボニルアミノ）ベンゼン11.7g（48.0ミリモル）を乾燥THF80mlに溶解し、ピリジン3.79g（48.0ミリモル）及びN、N-ジメチルアミノピリジン0.49g（4.0ミリモル）を加え、窒素気流下、5-（パーフルオロネニルオキシ）イソフタル酸ジクロライド13.0g（20.0ミリモル）の乾燥THF溶液（40ml）をゆつくりと滴下し、その後、室温で5時間、及び60℃で2時間反応させ、生じたピリジン塩酸塩をろ別し、ろ液をエバポレートして濃縮後、これを大量の水に注ぎ、生じた白色沈澱をろ過、水で洗浄し、減圧乾燥して、下記の化23の5-（パーフルオロネニルオキシ）イソフタル酸ビス4-（ベンジルオキシカルボ

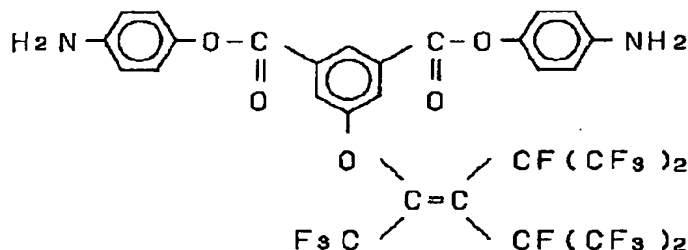
28

* * 【化23】



※下、室温で7時間攪拌後、パラジウム／カーボンをろ別し、ろ液を留去し、酢酸エチル／ヘキサンを展開溶媒としてカラム分離し、下記の化24の5-(パーフルオロネニルオキシ)イソフタル酸ビス(4-アミノフェニルエステル)を得た。

【化24】

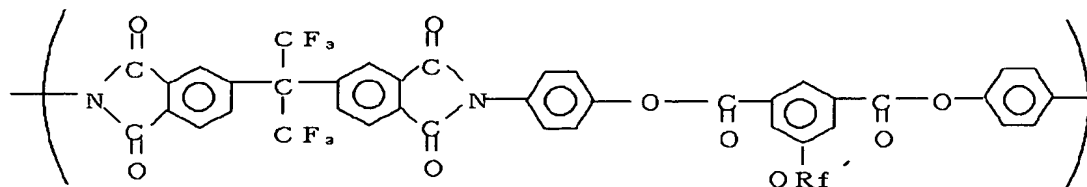


★アセトアミドに0.1 g/dlの濃度で溶解し、30℃で還元粘度を測定した結果を表1に示した。

【0068】更に、上記ポリアミド酸の溶液をガラス基板上にスピコートにより塗布し、順次150℃、200℃、250℃及び300℃でそれぞれ30分間ずつ加熱し、ポリイミドの皮膜を得た。得られたポリイミドの皮膜を用い、ポリイミドのIRスペクトルを測定した結果を図2に、ガラス転移温度、熱分解温度、吸水率及び誘電率を測定した結果を表1に示した。

【0069】ここで得られた含フッ素ポリイミドは、次の化25で示される構成単位を含むものである。なお、R^fは前記化20中の式(a)の基を示す(以下、同じ)。

【化 2 5】



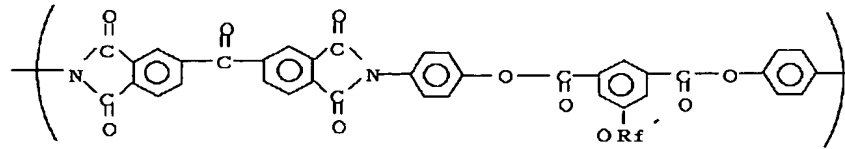
〔化24〕 1. 59 g (2ミリモル) を加え、攪拌し

た。ジアミンが溶解した後、3, 4, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物0.64g(2ミリモル)を少量ずつ添加した。添加終了後、室温で5時間反応させ、ポリアミド酸の溶液を得た。この後、実施

29

例1に準じてポリアミド酸を単離し、還元粘度を測定した。更に、実施例1に準じてポリイミドの皮膜を作製し、ガラス転移温度、熱分解温度及び吸水率を測定した(表1)。

*



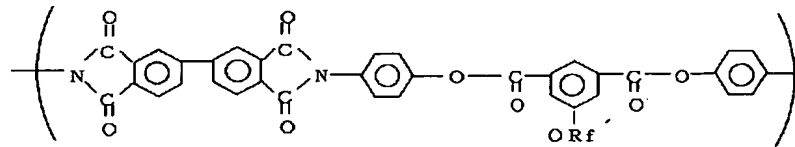
【0072】実施例3

温度計、かくはん装置、乾燥管及び窒素導入管を備えた四つ口フラスコに、乾燥したN, N-ジメチルアセトアミド8gをとり、これに5-(パーフルオロネニルオキシ)イソフタル酸ビス(4-アミノフェニルエステル)〔化24〕0.79g(1ミリモル)及び4,4'-ジアミノジフェニルエーテル0.20g(1ミリモル)を加え、均一溶液になるまで攪拌した。次いで、室温で3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物0.58g(2ミリモル)を少量ずつ添加し、※

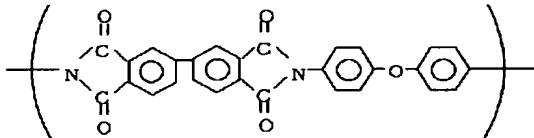
※室温で5時間反応させ、ポリアミド酸を得た。その後、実施例1に準じてポリアミド酸を単離し、還元粘度を測定した。更に、実施例1に準じてポリイミドの皮膜を作製し、ガラス転移温度、熱分解温度及び吸水率を測定した(表1)。

【0073】ここで得られた含フッ素ポリイミドは、下記の化27で示される構成単位が50モル%及び化28で示される構成単位が50モル%を含むものである。

【化27】



【化28】



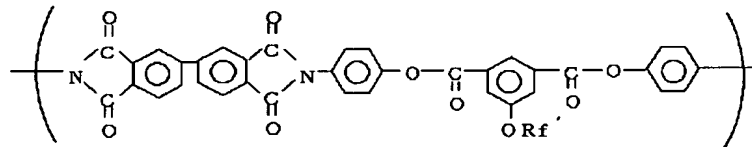
【0074】実施例4

温度計、かくはん装置、乾燥管及び窒素導入管を備えた四つ口フラスコに、N, N-ジメチルホルムアミド8gをとり、これに5-(パーフルオロネニルオキシ)イソフタル酸ビス(4-アミノフェニルエステル)〔化24〕1.59g(2ミリモル)を加え、均一溶液になるまで攪拌した。次に氷浴で冷却しながら、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物0.5★

★8g(2ミリモル)を少量ずつ添加した。添加終了後、氷浴で冷却しながら5時間反応させ、ポリアミド酸を得た。この後、実施例1に準じてポリアミド酸を単離し、IRスペクトル及び還元粘度を測定した。さらに、実施例1に準じてポリイミドの皮膜を作製し、IRスペクトル、ガラス転移温度、熱分解温度及び吸水率を測定した。ポリアミド酸のIRスペクトルを図3に、ポリイミドのIRスペクトルを図4に、その他の測定結果を表1に示した。

【0075】ここで得られた含フッ素ポリイミドは、次の化29の構造式で示される構成単位を含むものである。

【化29】



【0076】実施例5

温度計、かくはん装置、乾燥管及び窒素導入管を備えた四つ口フラスコに、乾燥したN, N-ジメチルアセトアミド8g及び5-(パーフルオロネニルオキシ)イソフタル酸ビス(4-アミノフェニルエステル)〔化24〕1.59g(2ミリモル)をとり、攪拌した。ジアミンが溶解した後、氷浴で冷却しながら、1,2,3,

4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物0.392g(2ミリモル)を少量ずつ添加し、添加終了後、氷浴で冷却しながら5時間反応させ、ポリアミド酸の溶液を得た。この後、実施例1に準じてポリアミド酸を単離し、還元粘度を測定した。更に、実施例1に準じてポリイミドの皮膜を作製し、ガラス転移温度、熱分解温度及び吸水率を測定した(表1)。

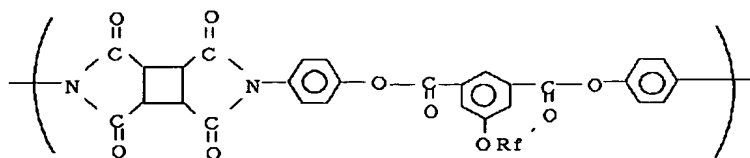
50

31

32

【0077】ここで得られた含フッ素ポリイミドは、次の化30の構造式で示される構成単位を含むものである。 *

【化30】



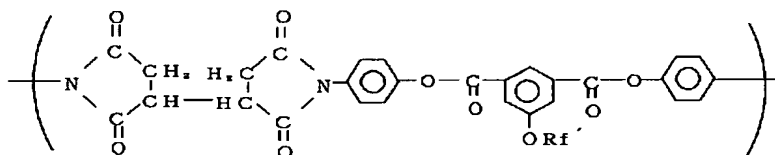
【0078】実施例6

温度計、かくはん装置、乾燥管及び窒素導入管を備えた四つ口フラスコに、乾燥したN,N-ジメチルアセトアミド8g及び5-(パーフルオロネニルオキシ)イソフタル酸ビス(4-アミノフェニルエステル)【化24】1.59g(2ミリモル)1.59gを取り、攪拌した。ジアミンが溶解した後、氷浴で冷却しながら、ブタンテトラカルボン酸二無水物0.396g(2ミリモル)を少量ずつ添加した。添加終了後、氷浴で冷却しな※

※がら5時間反応させ、ポリアミド酸の溶液を得た。この後、実施例1に準じてポリアミド酸を単離し、還元粘度を測定した。更に、実施例1に準じてポリイミドの皮膜を作製し、ガラス転移温度、熱分解温度及び吸水率を測定した(表1)。

【0079】ここで得られた含フッ素ポリイミドは、次の化31の構造式で示される構成単位を含むものである。

【化31】



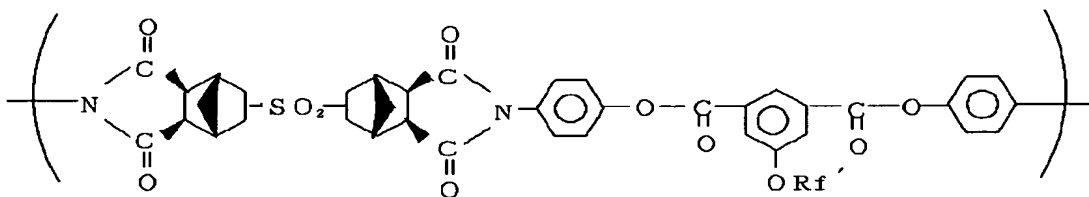
【0080】実施例7

温度計、かくはん装置、乾燥管及び窒素導入管を備えた四つ口フラスコに、乾燥したN,N-ジメチルアセトアミド8g及び5-(パーフルオロネニルオキシ)イソフタル酸ビス(4-アミノフェニルエステル)【化24】1.59g(2ミリモル)を取り、攪拌した。ジアミンが溶解した後、氷浴で冷却しながら、ビス(エキソ-ビシクロ[2,2,1]ヘプター-2,3-ジカルボン酸無水物)スルホン0.788g(2ミリモル)を少量ずつ添加した。添加終了後氷浴で冷却しながら5時間反★

★応させ、ポリアミド酸の溶液を得た。この後、実施例1に準じてポリアミド酸を単離し、還元粘度を測定した。更に、実施例1に準じてポリイミドの皮膜を作製し、ガラス転移温度、熱分解温度及び吸水率を測定した(表1)。

【0081】ここで得られた含フッ素ポリイミドは、それぞれ次の化32で示される構成単位を含むものである。

【化32】



【0082】比較例1

温度計、かくはん装置、乾燥管及び窒素導入管を備えた四つ口フラスコに、乾燥したN,N-ジメチルアセトアミド8g及び4,4'-ジアミノジフェニルエーテル0.4g(2ミリモル)を取り、均一溶液になるまで攪拌した。ジアミンが溶解した後、氷浴で冷却しながら、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物0.89g(2ミリモル)を少量ずつ添加した。添加終了後、氷浴で冷却しながら5時間反応させ、ポリアミド酸を得た。その後、実施例1に準じてポリアミド酸を単離し、還元粘度を測定した。さらに、実施例1に準じてポリイミドの皮膜を作製し、

ガラス転移温度、熱分解温度及び吸水率を測定した。これらの測定結果も表1に示した。

【0083】比較例2

2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物0.89g(2ミリモル)の代わりにベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物0.64g(2ミリモル)を用いたほかは、比較例1と同様に操作し、ポリアミド酸を単離し、その還元粘度を測定し、更にポリイミドの皮膜を作製し、そのガラス転移温度、熱分解温度及び吸水率を測定した(表1)。

【0084】なお、ガラス転移温度、熱分解温度、吸水率及び誘電率の測定条件は以下に示す通りである。

- 1) ガラス転移温度
パーキンエルマ社製DSC-7型を用い昇温速度10℃
/min 試料量約10mgで測定した。
- 2) 熱分解温度
示差熱天秤(真空理工(株)製TG-7000型)を用
い昇温速度10℃/minで測定した。
- 3) 吸水率

- * ポリイミドフィルムを室温で24時間水に浸漬し、その
前後の重量変化より求めた。
- 4) 誘電率
周波数10kHz、室温の条件で誘電率測定装置を用い
て測定した。
【0085】
* 【表1】

表1 特性の測定結果

実施例又 は比較例	ポリアミド酸	ポリイミド			
	還元粘度 (dl/g)	ガラス転移 温度(℃)	熱分解温 度(℃)	吸水率 (%)	誘電率
実施例1	0.41	247	433	0.2	2.7
2	0.40	241	413	0.3	2.9
3	0.45	253	425	0.3	2.9
4	0.43	251	426	0.3	2.3
5	0.30	234	420	0.2	2.8
6	0.34	224	415	0.3	2.8
7	0.28	258	380	0.3	2.9
比較例1	0.55	175	450	1.1	3.6
2	0.63	293	463	1.3	3.5

【0086】

【発明の効果】請求項1もしくは請求項2の含フッ素ポリイミド、及び請求項3もしくは請求項4の含フッ素ポリアミド酸は新規である。これらのポリイミド、あるいはこれらのポリアミド酸から得られるポリイミドは低誘電率であり、吸水率が低く、耐湿性に優れ、耐熱性も良好である。請求項5の製造法により、上記ポリイミド、又は上記ポリアミド酸を含むポリイミド系樹脂を容易に製造することができる。

※【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られたポリアミド酸のIRスペクトルである。

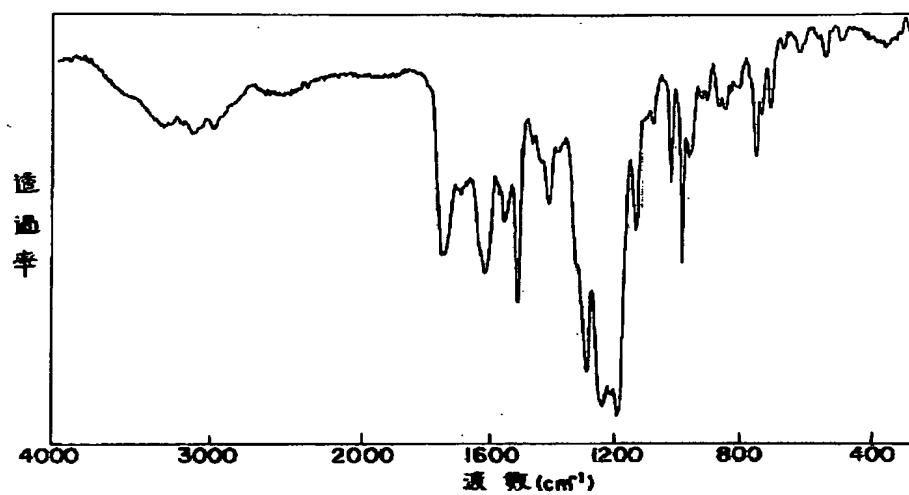
【図2】実施例1で得られたポリイミドのIRスペクトルである。

【図3】実施例4で得られたポリアミド酸のIRスペクトルである。

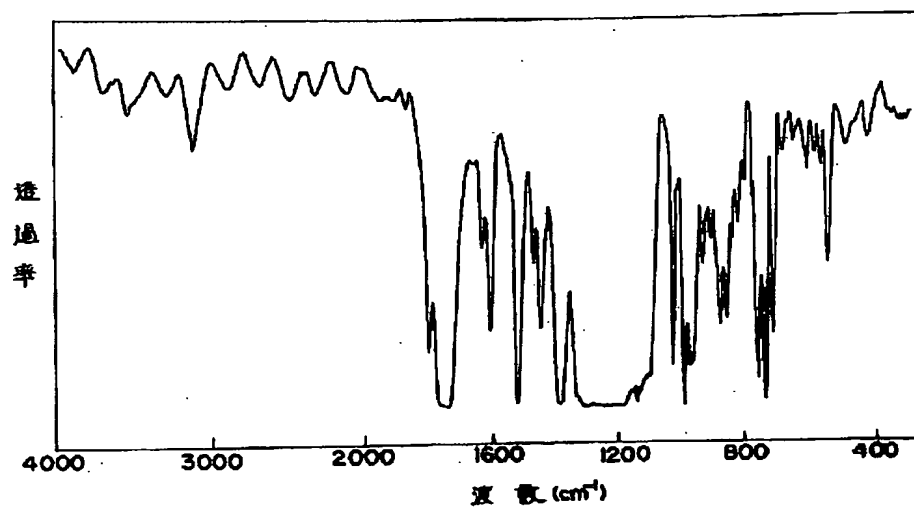
【図4】実施例4で得られたポリイミドのIRスペクトルである。

※

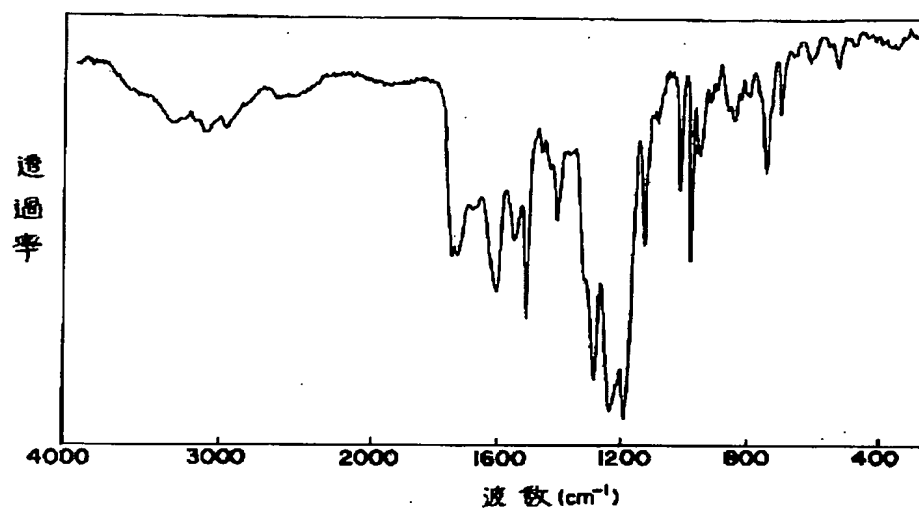
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

